



特 許 願 (2)

昭和50年10月11日

特許庁長官 廣 瀨 英 雄 殿

## 1 発明の名称

加工性の優れたポリエステル系フィルム

## 2 発明者

住 所 東京都大田区宮島町 1500番地の1

氏 名 村 上 哲 史 (西か4角)

## 3 特許出願人

郵便番号 143-0100

住 所 大阪府北区堂島浜道2丁目8番地

名 称 (316)東洋紡織株式会社

代表者 大 谷 一 二

## 4 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願 書 1 通
- (4) 図 面 1 通

方式表 ②

50 122801

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 52-47069

⑫公開日 昭52.(1977) 4.14

⑬特願昭 50-122601

⑭出願日 昭50.(1975) 10.11

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号 6746 48

6613 37

6746 48

7112 37

⑮日本分類

250K41

250D32

250E11

250D348

⑯Int.Cl?

B29D 7/24

C08L 67/02

B29D 7/02

識別

記号

10/

## 明 細 書

## 1 発明の要約

## 1 発明の名称

加工性の優れたポリエステル系フィルム

## 2 特許請求の範囲

二塩基酸（ただし該二塩基酸のうち80モル%以上がテフタル酸である）誘基とグリコール誘基とから構成されたポリエステル、低融点軟重合体セグメント量が全重合体混合物中0.5～1.0重量%を占める量の高融点ポリエステルセグメントと低融点軟重合体セグメントから構成されたブロック共重合ポリエステル、および重合体混合物に対し0.05～5重量%の量の空気中で加熱したときの実質的減量開始温度が200℃以上の耐熱性を有するスルホン酸金属塩誘導体を溶融押出し、次いで少なくとも2輪延伸し、さらに170℃以上かつ上記ポリエステルの融点以下の温度で熱処理することにより得られた加工性の優れたポリエステル系フィルム。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は耐屈曲性、耐ピンホール性、印刷性及び湿度依存性の少ない帯電防止性に優れたポリエステルフィルムに関するものである。

周知の如く、ポリエステルフィルムは高度の結晶性、すぐれた透明性、機械的性質、耐薬品性、耐熱性を有することから食品包装、工業部品包装、保護被覆等の用途に於て新たな要求が高まっている。しかし、これらの用途に於ては適度な負担が与えられる場合が多く、既存のポリエステルフィルムでは幾々の欠点を有している。例えば真空包装においては包装袋の角部のとがつた部分に応力が集中しやすく、ピンホールが発生して内部に酸素が導入される。また、レトルト包装においては高温殺菌処理時にフィルムが収縮したり劣化したりしてものくなり、また、耐水性のない場合には一層破れ易くなる。あるいは冷凍食品包装では内容物が凍結されているために鋭利な角を有する部分が多く、内容物が変形

し難いことと相まつて材料の損傷が著しくなる。一方印刷工程においては、多くの印刷メーカーが経済上、品質上の理由からセロハン用インクによる印刷を望んでいるが、通常のポリエステルフィルムにはセロハン用インクが接着しにくいという欠点を有している。さらにポリエステル樹脂自体が高電圧放電特性を有していることから、そのフィルムは極めて帯電し易く静電気の発生、蓄積によつて紙のトラブルを惹起する。特に低湿度環境下では静電気の発生が大きく、作業性の低下や、商品価値の低下の大きな原因となつてゐる。

この様な欠点、即ち耐ピンホール性、耐屈曲性、印刷性、帯電防止性を改良する方法は夫々一つずつ取り上げてみても極めて困難であり、さらにこれらの諸特性を同時にポリエステルフィルムに付与することはそれ以上に困難である。例えば一般に高分子に耐屈曲性や耐ピンホール性の様な強靱性を付与するに

はポリオレフィン系樹脂等において異組成成分の共重合等などが試みられているが、ポリエステル系樹脂では例がなく、また、樹脂本来の特性を失えたり経済的にも不利な点から好ましくない。また、印刷性向上、特にセロハン用インクに対する印刷性を向上する方法としては、フィルムにコロナ放電処理を施す方法や、フィルム表面に印刷インクを密着し易い様な化合物を塗布する方法などがあるが、前者は印刷性向上効果があり大きくなく、後者は余分な加工工程を必要とするため経済的に不利である。

さらにフィルムに帯電防止性を付与する方法は一般に帯電防止剤をフィルム表面に塗布したり、フィルム内部に配合したりする方法があるが、ポリエステルフィルムに關しては一長一短があり、特に低湿度条件下で満足な帯電防止性を付与する様な帯電防止剤はほとんどなかつた。

このように包装材料としてのポリエステル

フィルムの幾々の欠点、即ち、耐屈曲性、耐ピンホール性の様な強靱性、印刷性、湿度依存性の小さい帯電防止性の欠点は夫々一つずつ取り上げて改良することは困難でありましてこれらの欠点を同時に改良することは極めて困難であつた。

本発明者らは上述のごとき包装材料としてのポリエステルフィルムの欠点を同時に解決する方法について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は二塩基酸（ただし該二塩基酸のうち80モル%以上がテレフタル酸である）強基とグリコール強基とから構成されたポリエステル、低融点軟重合体セグメント量が全重合体混合物中0.5～1.0重量%を占める量の高融点ポリエステルセグメントと低融点軟重合体セグメントとから構成されたブロック共重合ポリエステル、および重合体混合物に対し0.05～5重量%の量の空気中で加熱したときの重量損失量開始温度が200℃

以上の耐熱性を有するスルホン酸金属塩誘導体を溶解抽出し、次いで少なくとも1軸延伸し、さらに170℃以上かつ上記ポリエステルの融点以下の温度で熱処理することにより得られた加工性の優れたポリエステル系フィルムに關する。

本発明におけるポリエステルは二塩基酸（ただし該二塩基酸のうち80モル%以上がテレフタル酸である）強基とグリコール強基とから構成されたポリエステル（以下テレフタル酸系ポリエステルと略称することがある）である。二塩基酸強基は主としてテレフタル酸強基であるが、80モル%以下は他の二塩基酸強基であつてもよい。他の二塩基酸強基としてはイソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、コハク酸、シユウ酸等の強基があり、また、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸の様なオキシ酸の強基も使用することが出来る。

また、グリコール強基は通常のアルキレンジリコール強基であつてエチレンジリコール、

プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の誘基を例示することが出来るが、実用的にはエチレングリコールないしテトラメチレングリコールの誘基のものを使用する。

一方本発明において用いられるブロック共重合ポリエステルとは高融点ポリエステルセグメントと分子量400~8000の低融点軟重合体セグメントからなる共重合体であり、かつ高融点ポリエステルセグメント構成成分だけで高重合体を形成した場合の融点が170℃以上であり、低融点軟重合体セグメント構成成分だけで凝固した場合の融点をいし軟化点が100℃以下である構成単位からなる重合体をいう。高融点高結晶性ポリエステルセグメント構成成分、その構成成分だけで高重合体とした時に機械形成能を示すものであり、融点が170℃以上のものであるが例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ナフ

タレングリコール、2,6-ナフタレングリコール等の芳香族ジカルボン酸の誘基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2'-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、 $\beta$ -キシリレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、芳香族、あるいは脂環族ジオールの誘基とからなるポリエステル、あるいは $\beta$ -( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸、 $\beta$ -オキシ安息香酸等のオキシ酸の誘基を上記ポリエステル上に共重合成分として含有する共重合ポリエステルの他、2,2'-ビス(4,4'-ジカルボキシメチルフェノキシ)エタン、ジ(4'-カルボキシフェノキシ)エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の誘基と上記と同様のジオールの誘基とから成るポリアミドエステル等を示すことが出来る。分子量400以上の低融点軟重合体セグメント構成成分はポリエステル系ブロック共重合体

中で実質的に非晶の状態を示すものであり、酸セグメント構成成分だけで凝固した場合の融点をいし軟化点が100℃以下のものをいう。その分子量は通常400~8000のものが用いられる。分子量が400以下のものを使用した場合、得られるブロック共重合ポリエステルは融点が低く、粘着性が大でフィルムへの配合加工性に困難を与え、また目的とする耐屈曲性、耐ピンホール性の様な機械的性の付与が不充分であり、一方分子量が8000以上のものを使用して得られるブロック共重合ポリエステルは低融点非晶性セグメントが相分離し、極めて溶融粘度が高くなり、かたくなる特性を示すため、共重合反応後反応容器からの取り出しが困難となつたり、このブロック共重合ポリエステルをフィルムに配合した場合、透明性を悪化させるので好ましくない。特に好ましい数値は700~6000の分子量のものがよい。また、ポリエステル系ブロック共重合体中での低融点軟重合体セグ

メント構成成分の割合は5~95重量部の範囲であり、特に好ましい範囲としては10~90重量部である。このような低融点軟重合体セグメント構成成分としては、ポリエチレンオキサイドグリコール、ポリプロピレンオキサイドグリコール、ポリテトラメチレンオキサイドグリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合グリコール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合グリコール等のポリエーテル、ポリネオペンチルアセレート、ポリネオペンチルアジレート、ポリネオペンチルセバケートの如き脂肪族ポリエステル、ポリ $\alpha$ -カプロラク톤、ポリピペロラクトンなどのポリラクトンを示すことが出来る。

本発明で用いるブロック共重合ポリエステルの具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンオキサイドブロック共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリエチレンオキサイドブロック共重

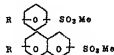
合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレンオキサイドプロツク共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリテトラメチレンオキサイドプロツク共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイドプロツク共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリ-ε-カプロラクタムプロツク共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリビカプロラクタムプロツク共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンアジペートプロツク共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリネオペンチルセバケートプロツク共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリエチレンドデカネートプロツク共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリネオペンチルドデカネートプロツク共重合体、ジ(6-カルボキシアノキシ)エタンとエチレングリコールからのポリエステルとポリエチレングリコールとのプロツク共重合

体、ビス(4-ベンザルボエトキシフェニル)アジペミドとエチレングリコールからのポリエステルとポリエチレングリコールとのプロツク共重合体などをあげることが出来る。

このポリエステル系プロツク共重合体のフィルムへの配合はフィルムを形成する全重合体中に含まれる低融点非晶性重合体セグメントの総量割合で0.5~1.0重量%であり好ましくは0.5~5重量%である。この含有量が0.5重量%より少ないと目的とする効果が充分でなく、1.0重量%以上配合せしめても効果はほとんど増大せず、逆にフィルムの透明性やその他の物理的性質を低下させる等の悪影響が出てくる。

また本発明の別の構成成分である、空気中で加熱した場合の実際の減量開始温度が200℃以上の耐熱性を有するスルホン酸金属錯導体化合物とは、例えば図1に示すように熱天秤により空気中の昇温時の加熱減量特性を測定した場合、減量の誘発期を過ぎて

実際の減量が始まる点の温度が200℃以上を示すようなスルホン酸金属錯導体をいい、例として次に示すような構造の化合物をあげることが出来る。



ここでRは炭素数5~20のアルキル基で、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシルのようなものがあげられこれらの混合物でもよい。またMeはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属で、アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、アルカリ土類金属はカルシウム、バリウム、マグネシウムがあげられる。このような化合物の具体例としてはオクチルスルホン酸ソーダ、デシルスルホン酸ソーダ、ドデシルスルホン酸ソーダ、ドデシルスルホン酸カリウム、平均炭素数14の混合アルキルスルホン酸ソー

ダ、オクチルベンゼンスルホン酸ソーダ、ノニルベンゼンスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ノニルナフタレンスルホン酸ソーダ、ドデシルナフタレンスルホン酸カリウム等があげられる。

このような、空気中で加熱した場合の実際の減量開始温度が200℃以上の耐熱性を有するスルホン酸金属錯導体化合物は1部又は2部以上混合してもよく、フィルムへの混合割合は全重合体中に0.05~5重量%であり、特に0.1~5重量%であることが望ましい。本発明の効果、特に温度依存性の少ない帯電防止性発現の効果に上記化合物の比較的小量の添加で充分な効果が与えられるが、この化合物を5重量%以上配合してもほとんど効果の増大はみられず逆に透明性を悪化せたり、ポリエステルフィルムの熱劣化を促進させて物理的性状を低下させるような悪影

物を生じるため好ましくない。

本発明フィルムを製するにあたり、プロック共重合ポリエステル及び特別な耐熱性を有するスルホン酸金属塩誘導体化合物をテレフタル酸系ポリエステルに添加配合する方法は特に限定するものではないがテレフタル酸系ポリエステルの重合終了時に重合系内にプロック共重合ポリエステル及びスルホン酸金属塩化合物を添加する方法、あるいはテレフタル酸系ポリエステルとプロック共重合ポリエステル及びスルホン酸金属塩化合物を一定量ずつ押出機樹脂供給口に供給して溶融混練する方法等がある。本発明において、プロック共重合ポリエステル及びスルホン酸金属塩化合物以外に必要に応じて他の添加剤例えば、界面活性剤、紫外線吸収剤、各種安定剤、滑剤、離脱剤、顔料、染料等を添加してもよい。

このような混合重合体は通常のポリエステルフィルム製法、例えばターゲイ法、インフレーション法等によつて未延伸フィルムに

製造出来る。本発明の効果はこの未延伸フィルムを少なくとも1軸延伸、好ましくは2軸延伸することによつて得た延伸フィルムにより一層効果的に発現される。

延伸温度はテレフタル酸系ポリエステルの場合とはほぼ同様に行えるが、プロック共重合ポリエステル、スルホン酸金属塩化合物の配合量が多いような場合には必要に応じて変更した温度で延伸を行つてもさしつかえない。延伸温度は60〜100℃が好適である。延伸は本発明の効果を発現させるために重要な条件であるが、少なくとも1軸延伸することが必要であり、特に互いに直角を2軸方向に延伸することが望ましい。延伸倍率は特に限定するものではないが、1軸延伸する場合は1.2〜4倍、好ましくは1.5〜3倍であり、2軸延伸する場合は縦方向に1.2〜3倍、横方向に1.2〜3倍程度であるのが普通である。

本発明に欠くことの出来ない条件は上記混合重合体に製膜、延伸後熱処理を施すことで

ある。熱処理は170℃以上、テレフタル酸系ポリエステルの融点以下の温度で0.1秒〜5分間行えばよいが、より高温度で行う方が処理時間が短縮出来るため、より効率的である。熱処理の方法は上記の温度条件に設定された雰囲気中にフィルムをさらすか、または、この温度に加熱されたローラーに接触させることにより行われるが、これらの方法に限定されるものではない。また、この熱処理は収縮状態、定長状態、伸長状態のいずれで行つてもよいが、特に収縮熱処理の場合は熱処理率が80%以内、伸長熱処理の際は伸長率が150%以下であることが好ましい。

本発明により得られるポリエステル系フィルムは優れた耐屈曲性、新ピンホール性、セロハン用インクに対する印刷性を有し、さらに強度依存性の少ない極めて優れた帯電防止性を示し、従来のポリエステルフィルム包装材料としての欠点であるこれらの特性を充分に改良したものである。

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、むしろ本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

なお本発明における特性値の測定方法は次のとおりである。

- 1) 耐ピンホール性 フィルムを直径10mmのガラス管の先端にゆるい袋状を形成して結びつけ、ガラス管に1mmの空気圧と真空とを10回/分の速さで交互に繰返して付与しフィルムにピンホールが発生するまでの回数でもつて表わす。
- 2) 印刷性 フィルムにセロハン用インク(白)をグラビヤ印刷機を用いて印刷した後、印刷面にテープを被着し勢よく剥離した時の、フィルムに残存する印刷インクの面積の割合で示す。
- 3) 帯電防止性 尖戸商会社製スタテクトネストメーターを用い、20℃、65%相対湿度における帯電電圧の半

減速で表示した。なお電圧付与は  
10,000Vを試料の上15mmから行つた。

- ④ 帯電防止剤の液量開始温度 為津式TM-2型熱天秤により空気中にて4V/分の速度で昇温した時の液量率-温度の関係図において、10%の液量を示す温度(X点)で表示した。

#### 実施例 1

フェノール/ネトラクロロエタン=6/4混合溶液を用い、300Vで測定した耐屈曲度が0.62のポリエチレンテレフタレート、ビスヒドロキシエチルテレフタレート400部、分子量4000のポリエチレンオキサライドグリコール400部、三酸化アンチモン0.4部、酢酸亜鉛0.4部を通常のテレフタル酸系ポリエステルと同様な重合方法で重合したプロック共重合ポリエステル(全混合重合体中のポリエチレンオキサライドグリコールセグメントの量で2.0、3.0、4.0重量%)およびドデ

シルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(1.0重量%)をブレンダーで配合した後、2mm径のついたスクリーン径20mm押出機で溶融押出しし、冷却ロールの温度80Vで冷却して厚さ25.0μmの未延伸フィルムを得た。次いで90Vにて縦方向に3.5倍、引き続き20Vで横方向に3.5倍延伸し、更に200Vで30秒間定長熱固定した。一方比較のために上記で用いたポリエチレンテレフタレートのみを同じ条件で溶融押出しし、2軸延伸熱固定した。これらのフィルムの耐屈曲ビンホール性、印刷性及び湿度における帯電防止性における帯電防止性を第1表に示す。

本発明によるプロック共重合ポリエステル及び特別な耐熱性を有するスルホン酸金属塩化合物を配合し延伸熱処理したフィルムは優れた耐屈曲ビンホール性、セロハン用インクに対する印刷性、低湿度における帯電防止性を有することが見出された。

#### 実施例 2

第2表及び第3表に示すようなプロック共重合ポリエステル及びスルホン酸金属塩化合物を実施例1と同じ方法で添加した2軸延伸、熱処理フィルムの特性を第4表に示す。

また、比較のためにプロック共重合ポリエステルのみを配合したもの及びスルホン酸金属塩化合物のみを配合したものについても同じ方法でフィルムを作成し、特性を評価した。

第4表より明らかなように、本発明よりなるフィルムのみが目的とする耐屈曲ビンホール性、印刷性、低湿度における帯電防止性を改良することがわかった。

試料名	重合温度(°C)	重合時間(分)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)	重合率(%)	重合度(%)
-----	----------	---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

第2表 プロツク共重合ポリエステル

No.	高融点ポリエステルセグメント		低融点降晶性セグメント	
	構造	含有率(重量%)	構造	分子重量
I	ポリエチレン テレフタレート	30	ポリエチレン オキサリドグリコール	2000
II	"	30	"	4000
III	"	50	"	2000
IV	ポリオクタメチレン テレフタレート	60	ポリオクタメチレン オキサリドグリコール	1500
V	"	70	"	1800

第3表 スルホン鉄金属塩化合物

No.	構造	昇熱開始温度(°C)
II	$O_{12}H_{22}SO_3Na$	150
III	$O_{17}H_{33}O(OMeOCH_2)_2SO_3Na$	170
IV	$O_{17}H_{33}SO_3Na$	260
V	$R-SO_3Na$ (Rは平均炭素数1.5の 混合アルキル基)	280
VI	$R-SO_3Na$ ( " )	210

● 図1に示す熱天秤より測定した減量開始温度

## 実施例 5

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートに表8の底Iの化合物をフィルム全混合体中のポリエチレンオキサリドグリコール成分の含有量で8重量%及び表8の底IIの化合物を1重量%添加し、実施例1と同じ方法で2軸延伸フィルムを得た。このフィルムを伸断の異なる熱処理条件で処理した後、フィルム0の特性を測定した結果を表9に示す。

第5表

	昇熱開始温度 (°C) × 30秒	昇熱開始温度 (°C)	印刷性 (%)	帯電正半減期(秒)	
				65%RH	40%RH
比較例	100	450	100	>400	>400
	140	450	100	>400	>400
本発明	180	450	100	3.0	3.0
	210	450	100	1.5	2.0
	230	450	100	1.5	2.0

第5表から明らかなように本発明による方法で熱処理されたフィルムは優れた耐屈曲性

第6表

No.	プロツク共重合 ポリエステル		スルホン鉄金属塩 化合物		昇熱開始 温度(°C)	印刷性 (%)	帯電正半減期 (秒)	
	化合物	含有率 (重量%)	化合物	含有率 (重量%)			65%RH	40%RH
比較例	I	3.0	—	—	450	100	180	>400
	II	5.0	—	—	450	100	180	>400
	III	3.0	—	—	450	100	180	>400
	IV	3.0	—	—	800	100	>400	>400
	V	3.0	—	—	500	100	>400	>400
	—	—	VI	1.0	200	0	>400	>400
	—	—	—	1.0	200	0	>400	>400
	—	—	—	3.0	200	0	3.0	>400
	—	—	—	1.0	200	0	5.0	>400
	—	—	—	1.0	200	0	10.0	>400
本発明	I	3.0	VI	1.0	200	100	180	>400
	I	3.0	—	—	450	100	1.5	2.0
	II	5.0	—	—	450	100	1.5	2.0
	III	3.0	—	—	450	100	1.5	2.0
	IV	3.0	—	—	800	100	1.5	2.0
	V	3.0	—	—	500	100	1.5	2.0
	—	—	VI	1.0	200	100	1.5	2.0
	—	—	—	1.0	200	100	1.5	2.0
	—	—	—	3.0	200	100	1.5	2.0
	—	—	—	1.0	200	100	1.5	2.0

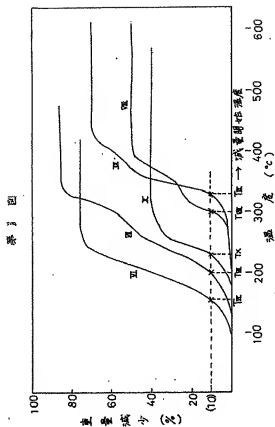
● フィルムを形成する全混合体中の低融点降晶性セグメント成分の含有量で表わす。

ンホール性、印刷性、湿度依存性の小さい帯電防止性を有している。

図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例5(表9)に用いた帯電防止剤VIの熱天秤による空気中での加熱減量特性及び表8の化合物の実際の減量開始温度-10%減量温度を示すグラフである。

特許出願人 東京紡織株式会社



## 手続補正書

昭和51年11月12日

特許庁長官 片山石郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年特許願第128501号

## 2. 発明の名称

加工性の優れたポリエステル系フィルム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地  
 (316) 東洋紡織株式会社  
 代表者 大谷 一二三

## 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第5行「使用する。」

に次の文を挿入する。

## 6. 前記以外の発明者

住所 岐阜県大垣市常盤田町1300番地の1  
 氏名 森 毅 郎  
 住所 愛知県大山市大字本郷字新郷344番地  
 氏名 井 原 勘  
 住所 愛知県大山市大字本郷字新郷344番地  
 氏名 青 野 俊 臣  
 住所 愛知県大山市大字本郷字新郷344番地  
 氏名 宮 崎 幸 雄

「テレフタル酸系ポリエステルは結晶性であつて通常210〜265℃の融点を有する。テレフタル酸濃度が80モル%未満の場合はフィルムの寸法安定性、機械的強さなどが低く好ましくない。特に有用なテレフタル酸系ポリエステルはポリエチレンテレフタレート又はポリトリメチレンテレフタレートである。」

(2) 同第14頁第10行〜第18行「スルホン酸-----重合体中に」を「スルホン酸基置換化合物は1種又は2種以上混合してもよく、フィルム中への混合割合は全重合体混合物中に」と訂正する。

(3) 同第15頁第25行、同第16頁第29行〜第30行、同第21頁第12波の下\*の記載中および同第24頁第4波の下\*の記載中「混合重合体」を「重合体混合物」と訂正する。

(4) 第18頁第1行〜第19頁第3行「以下に実施例を-----から行つた。」を削除し次の文を挿入する。

「本発明のポリエステルフィルムの厚みは特に制



限はないが、通常1〜1000 $\mu$ 、好ましくは5〜500 $\mu$ の範囲にある。本発明のポリエステルフィルムが通常有する主な性質をあげると引張強度15〜30 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引張伸度20〜300%、耐ピンホール性300〜2000個、20 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度40%における帯電圧半減期1.0〜300秒、20 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度65%における帯電圧半減期0.5〜100秒、セロハン用インクに対する印刷性80〜100%などをとである。このようになされた特性を併せて有するポリエステルフィルムは従来知られておらず本発明により初めて実現されたもので、包装用を初めてとして種々の用途に極めて有用である。

本発明のフィルムはまたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル又はポリエステル以外の他のポリマー（例えばポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなど）よりなるフィルムと種々の手段で複層

した形状で利用することもできる。このような複層フィルムは本発明のフィルムをフィルム作製後他のポリマーからなるフィルムと複層して製造してもよく、また本発明のフィルムの構成材料と他の材料とを共押出した後或は本発明のフィルム構成材料に他の材料を複層した後、或は他のポリマーより成るフィルムに本発明の構成材料を溶融押出して複層した後、延伸熱処理して本発明フィルムと他の材料の複層フィルムを製造することも出来る。

以下に実施例をあけて本発明を具体的に説明するが、むしろ本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

なお本発明における特性値の測定方法は次のとおりである。

- 2) 耐ピンホール性 直径2.5 $\text{cm}$ に切断した円形フィルムを直径10 $\text{mm}$ のガラス管の先端にゆるい袋状を形成して密に結びつけ、ガラス管に1 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の空気圧と真空とを20回/分の速さで交互に繰返して付与しフィルム

ムにピンホールが発生して圧力低下が生ずるまでの回数をもつて表わす。

- 2) 印刷性 フィルムにセロハン用インク（組成は次のとおり）をグラビヤ印刷機を用いて印刷した後、印刷面にテープを接着し勢よく剝離した時の、フィルムに残存する印刷インクの面積の割合で示す。

チタン白	300部
ニトロセルロース（ダイセル社製品番SS1/4）	200部
ジブチルテレフタレート	50部
酢酸エチル	250部
イソプロピルアルコール	100部
トルエン	100部
合 計	1000部

- 3) 帯電防止性（帯電圧半減期）尖戸商会製スタチツクオネストメーターを用い、20 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH、25%RH又は20%RHにおける帯電圧の半減期で表示した。なお電圧付与は10,000Vを試料の上2.5 $\text{mm}$ から行つた。

- (5) 同第21頁第2表の帯電圧半減期の項を次のとおり訂正する。

帯電圧半減期(秒)		
65%RH	40%RH	25%RH
>400	>400	>400
2.0	3.0	17.0
1.5	2.0	12.0
1.5	1.5	8.0

- (6) 同第23頁第3表を次のとおり訂正する。

試	構 造	液温開始温度( $^{\circ}\text{C}$ )*
Ⅴ	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SO}_2\text{Na}$ (比較品)	158
Ⅵ	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2\text{Na}$ (比較品)	195
Ⅶ	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na}$ (Rは平均炭素数1.5の混合アルキル基)	280
Ⅷ	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SO}_2\text{Na}$	225
Ⅸ	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na}$ (Rは平均炭素数1.5の混合アルキル基)	225

1例訂正

2例訂正

3例訂正

\* 図1に示す熱天秤より測定した液温開始温度

(7) 同第25頁第5表の帯電圧半減期の項を次のとおり訂正する。

帯電圧半減期(秒)		
65%RH	40%RH	25%RH
>400	>400	>400
>400	>400	>400
3.0	3.0	37.0
1.5	2.0	25.0
1.5	2.0	25.0

(8) 同第24頁第4表の帯電圧半減期の項を次のとおり訂正する。

帯電圧半減期(秒)		
65%RH	40%RH	25%RH
1.80	>400	>400
1.50	>400	>400
1.80	>400	>400
>400	>400	>400
>400	>400	>400
>400	>400	>400
>400	>400	>400
>400	>400	>400
3.0	>400	>400
5.0	>400	>400
10.0	>400	>400
1.80	>400	>400
1.80	>400	>400
1.5	2.0	12.0
1.5	2.0	15.0
1.5	2.0	32.0
1.5	2.0	2.0
1.5	2.0	17.0
1.5	10.0	37.0
1.5	10.0	51.0

## 手続補正書

昭和50年12月17日

特許庁長官 東 藤 英 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年特許願第122601号

## 2. 発明の名称

加工性の優れたポリエステル系フィルム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地  
 (516) 東洋紡績株式会社  
 代表者 大 谷 一 二

## 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

## (1) 明細書第4頁第7行

「ポリエステル」を「一の精練成分」と訂

正する。

## (2) 同第6頁最下行

「グリコール残基」の次に「またはシクロアルケングリコール残基」を挿入する。

## (3) 同第8頁第17～18行

「ポリアミドエステル」を「ポリエステル」と訂正する。

## (4) 同第16頁第8～9行

「の場合」を「単独のフィルムを延伸する場合」と訂正する。

以 上